® BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

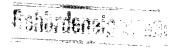
**PATENTAMT** 





(5) Int. Cl. 4: C 07 C 121/43

> C 07 C 149/415 C 07 C 103/50 C 07 C 121/75 C 07 C 149/237 C 07 D 213/63 C 07 D 215/26 A 01 N 39/02



(7) Anmelder:

Shell Agrar GmbH & Co KG, 6507 Ingelheim, DE

(74) Vertreter:

Jung, E., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München ② Erfinder:

Buck, Wolfgang, Dr., 6507 Ingelheim, DE; Raddatz, Erich, Dr., Cali, CO

Aryloxycarbonsäurederivate, ihre Herstellung und Verwendung

Die neuen Verbindungen der Formel

Appl - 0 - Q - 
$$\frac{R_{11}}{CON} - \frac{R_{12}}{C_{11}} - R_{3}$$
 (1).

worin die Symbole Aryl,  $\Omega$  und  $R_1$  bis  $R_6$  die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, können nach üblichen Methoden hergestellt und als Fungizide gegen phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

### Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

In der Formel I und im folgenden bedeutet

einen unsubstituierten oder ein- bis dreifach durch C1-C5-Alkyl, C1-C5-Alkoxy, C1-C5-Al-Aryl kyl-SO<sub>n</sub> (n = 0, 1 oder 2), Halogen, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub> oder Phenyl substituierten Phenylrest, einen 1- oder 2-Naphthyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridyl- oder einen Chinolylrest.

Q: 
$$R_6$$
 $C - (CH_2)_m - (m = 0, 1 \text{ oder 2})$ 
 $R_5$ 

 $H, C_1 - C_5$ -Alkyl, Allyl, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>: H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl (das auch ein O- oder S-Atom in der Kette enthalten kann), C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl,  $CH_2-COO-(C_1-C_5-Alkyl)$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gemeinsam auch  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,

CN, CONH<sub>2</sub>, R4: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

 $R_5$ : H, CH3, mit der Maßgabe, daß "Aryl" nicht 4-Chlor-2-methyl- phenyl bedeutet, wenn R1 H oder R<sub>6</sub>: CH<sub>3</sub> und R<sub>2</sub> H ist.

gegebenenfalls in Form von Racematen bzw. Gemischen der optischen Isomeren bzw. in Form der reinen Enantiomeren bzw. Diastereomeren.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R<sub>1</sub> H, R<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und R<sub>4</sub> CN ist.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin Aryl 4-Chlorphenyl, 4-Chlor-2-methylphenyl, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenylist.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin Q -CH(CH<sub>3</sub>)- ist.

5. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4 neben üblichen Hilfs- und/oder Trägerstoffen.

6. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4 zur Bekämpfung phytopathogener Pilze. 7. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4 zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an

Reis. 8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1 bis 4 nach an sich bekannten Methoden, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel

$$Aryl - O - Q - COY \tag{II}$$

worin Aryl und Q die obige Bedeutung haben und Y eine "leaving group" ist, mit einer Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & R_2 \\
 & | & | \\
HN - C - R_3 \\
 & | & \\
R_4
\end{array}$$
(III)

in der  $R_1, R_2, R_3$  und  $R_4$  die obige Bedeutung haben, umsetzt oder daß man b) eine Verbindung der Formel

$$Aryl - O - M \tag{IV}$$

worin Aryl die obige Bedeutung hat und M Wasserstoff oder ein Alkalikation bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

$$Z-Q-CON-C-R_3$$

$$R_4$$
(V)

in der R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> und Q die obige Bedeutung haben und Z Halogen oder eine Arylsulfonyloxygruppe bedeutet, umsetzt und daß man gewünschtenfalls vorliegende Gemische von optischen Isomeren nach üblichen Verfahren in die Isomeren bzw. in Diastereomerenpaare auftrennt.

5

10

60

Die Erfindung betrifft neue Aryloxycarbonsäurederivate, die nach üblichen Verfahren erhalten werden können und sich als Wirkstoffe gegen phytopathogene Pilze eignen.

Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel

In der Formel I und im folgenden bedeutet

Aryl einen unsubstituierten oder ein- bis dreifach durch  $C_1 - C_5$ -Alkyl,  $C_1 - C_5$ -Alkoxy,  $C_1 - C_5$ -Alkyl-SO<sub>n</sub> (n = 0, 1 oder 2), Halogen, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub> oder Phenyl substituierten Phenylrest, einen 1- oder 2-Naphthyl-, 2-, 3- oder 4-Pyridyl- oder einen Chinolylrest,

Q: 
$$R_6$$
 $| C - (CH_2)_m - (m = 0, 1 \text{ oder } 2)$ 
 $| R_5$ 

 $R_1$ :  $H, C_1 - C_5$ -Alkyl, Allyl,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>: H, C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl (das auch ein O- oder S-Atom in der Kette enthalten kann), C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, CH<sub>2</sub>—COO—(C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>-Alkyl), R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gemeinsam auch —(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—, —(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—,

R<sub>4</sub>: CN, CONH<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

 $R_6$ :  $H, CH_3, C_2H_5$ 

mit der Maßgabe, daß "Aryl" nicht 4-Chlor-2-methylphenyl bedeutet, wenn R<sub>1</sub> H oder CH<sub>3</sub> und R<sub>2</sub> H

Soweit die Substituenten  $R_1$  bis  $R_6$  Kohlenwasserstoffketten enthalten, können diese gerade oder verzweigt und untereinander gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind Ketten mit bis zu 4, insbesondere bis zu 3 C-Atomen. Als Alkylsubstituent im Arylrest ist  $CH_3$  bevorzugt. Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Jod, bevorzugt Chlor und Fluor. Die Substituenten im Arylrest können gleich oder verschieden sein.  $CF_3$ , CN,  $NO_2$ ,  $(CH_3)_2NCH_2$ , Phenyl und  $C_1-C_5$ -Alkyl- $SO_n$  sind im allgemeinen nur einmal vorhanden. Bedeutet Aryl eine Chinolinylgruppe, so handelt es sich bevorzugt um 8-Chinolinyl.

Die neuen Verbindungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt.

1. Umsetzung von Verbindungen der Formel

$$Aryl - O - Q - COY \tag{II}$$

worin Aryl und Q die obige Bedeutung haben und Y eine Fluchtgruppe ("leaving group") ist, z. B. Halogen (bevorzugt Chlor), OAlkyl, OH, Acyl, mit einer Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c|cccc}
R_1 & R_2 \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 &$$

worin  $R_1 - R_4$  die obige Bedeutung haben, unter Abspaltung von HY.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, beispielswiese Methylenchlorid, Toluol, Acetonitril, einem Ether, oder in einem Lösungsmittelgemisch bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Reaktionsgemischs durchgeführt, wobei ein HY-bindendes Mittel die Reaktion fördert, beispielsweise eine Base, wenn HY eine Säure wie HCl darstellt, Dicyclohexylcarbodiimid oder Carbonyldiimidazol, wenn HY Wasser bedeutet.

Die Ausgangsstoffe sind bekannt oder sonst nach üblichen Verfahren leicht herstellbar. So können Verbindungen der Formel II mit Y = OH z. B. durch Umsetzung entsprechender Phenole Aryl-OH mit 2-Brompropionsäureethylester in Gegenwart einer Base und anschließende Hydrolyse des Esters gewonnen werden. Aus den auf diese Weise erhaltenen Carbonsäuren entstehen, z. B. durch Umsetzung mit Thionylchlorid die entsprechenden Carbonsäurechloride der Formel II.

Die  $\alpha$ -Aminosäurenitrile (III), R<sub>4</sub> = CN) können nach der Strecker-Synthese aus dem entsprechenden Keton oder Aldehyd, NaCN und NH<sub>4</sub>Cl in Wasser bereitet werden (Houben-Weyl, Bd. VIII, S. 274ff (1952)). Die α-Aminosäureamide (III, R<sub>4</sub> = CONH<sub>2</sub>) entstehen aus den entsprechenden Nitrilen durch partielle

2. Umsetzung einer Verbindung der Formel

5

10

15

20

25

30

35

55

65

worin Aryl die obige Bedeutung hat und M Wasserstoff oder ein Alkalikation bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

$$Z = Q = CON - C - R_3$$
| | (V)

in der R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> und Q die obige Bedeutung haben und Z Halogen oder eine Arylsulfonyloxygruppe darstellt. Die Umsetzung erfolgt in einem inerten polaren Lösungsmittel. Wenn M = H ist, wird eine Base zugesetzt. Bevorzugt sind Bedingungen, unter denen eine Verbindung IV mit M = K oder Na gebildet wird.

Bevorzugte Bedeutung von Z ist Brom und CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>-, als bevorzugtes Lösungsmittel dient Acetonitril. Die Reaktion erfolgt in der Wärme, z.B. bei Rückflußtemperatur. Als Basen können beispielsweise Alkalicarbonate, Alkalihydroxide, gegebenenfalls auch hinreichend basische Amide, etwa Triethylamin, verwen-

Je nach der Bedeutung der R2 bis R6 können Verbindungen der Formel I mit einem oder zwei Asymmetriezentren vorliegen. Die Isomeren können gewünschtenfalls nach üblichen Methoden getrennt oder durch Verwendung optisch aktiver Ausgangsprodukte unmittelbar synthetisiert werden.

Die Verbindungen der Formel I wirken fungitoxisch gegen phytopathogene Pilze. Sie können insbesondere gegen Pilzkrankheiten an Reis angewandt werden. Obwohl sich die neuen Verbindungen z. T. von Herbiziden ableiten (Dichlorprop, 2,4-DB), sind sie überraschenderweise gut pflanzenverträglich.

Für die Anwendung werden die Verbindungen der Formel I mit üblichen Hilfs- und/oder Trägerstoffen zu gebräuchlichen Zubereitungen verarbeitet, die für die Anwendung in Form einer Spritzbrühe mit geeigneten Mengen Wasser verdünnt werden. Solche Zubereitungen sind beispielsweise Emulsions- und Lösungskonzentrate, Suspensionspulver, Stäubemittel, Granulate, die bis zu 80 Gewichtsprozent an Wirkstoff enthalten können.

Beispiele für die Formulierung:

#### 1. Emulsionskonzentrat

5,0 Gew.-Teile Wirkstoff gemäß der Erfindung

3,4 Gew.-Teile epoxidiertes Pflanzenöl

13,4 Gew.-Teile eines Kombinationsemulgators aus Fettalkoholpolyglykoläther und Calcium-Alkylarylsulfonat

40,0 Gew.-Teile Dimethylformamid

38,2 Gew.-Teile Xylol

Die Komponenten werden vermischt und für die Anwendung mit Wasser auf eine Wirkstoffkonzentration von 0,01 bis 0,1 Gewichtsprozent verdünnt.

## 2. Suspensionspulver

10 Gew.-Teile Wirkstoff gemäß der Erfindung 3 Gew.-Teile Natrium Fettalkoholsulfonat

5 Gew.-Teile Salze von Naphthalin-sulfonsäure-Formaldehydkondensat 82 Gew.-Teile Kaolin

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen, z. B. gegen Piricularia wurde unter tropischen Bedingungen an Saatreis untersucht. 2 Saatreisreihen (I und II) zwischen älteren, mit Piricularia natürlich infizierten Reihen wurden am 41., 45. und 49. Tag nach der Saat mit Spritzbrühen behandelt, die bestimmte Mengen Wirkstoff enthielten. Als Vergleich diente die nur mit Wasser behandelte Kontrolle. Die Bonitierung erfolgte 6, 8, 10 und 13 Tage nach der letzten Spritzung (% befallene Pflanzen).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen erwiesen sich als gut wirksam gegen Piricularia und als gut pflanzenverträglich.

### Beispiel 1

2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyano-propyl)-amid

$$C_1$$
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 
 $C_2H_5$ 

2,2 g 3-Amino-3-cyanopentan und 2,4 g Triethylamin werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst. Hierzu gibt man 5,1 g 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäurechlorid und läßt den Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die Lösung wird mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. Als Rückstand erhält man 6,3 g (96% d. Th.) eines bräunlichen, viskosen Öls, das beim Verrühren mit Diisopropylether kristallisiert.

Ausbeute: 4,9 g weißer Feststoff (74% d. Th.)

Schmelzpunkt: 100-102°C.

Die Struktur wird durch die spektroskopische Untersuchung bestätigt.

Analyse:  $C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_2$  M = 329,23

gef.: C 54,58, H 5,54, Cl 21,06, N 8,35%; ber.: C 54,72, H 5,51, Cl 21,54, N 8,51%.

Entsprechend können die Verbindungen der nachstehenden Tabellen erhalten werden.

#### Beispiel 2

2-(4-Methylthiophenyloxy)-propionsäure-N-(1-cyano-1,2-dimethylpropyl)-amid

2,5 g 2-Brompropionsäure-N-(1-cyano-1,2-dimethylpropyl)-amid und 1,4 g 4-Methylmercaptophenol werden in 50 ml Methylisobutylketon gelöst. Nach Zugabe von 1,5 g Pottasche wird der Ansatz 3 Stunden bei 80°C gelöst. Die Lösung wird abgesaugt und eingeengt. Man erhält 2,8 g bräunliches Öl (91,5%), das beim Verrühren mit Diisopropyläther kristallisiert.

Fp. 83-86°C.

Analyse:  $C_{16}H_{22}N_2O_2S$  M = 306,43

gef.: C 62,48, H 7,24, N 9,23, S 10,34%; ber.: C 62,71, H 7,24, N 9,14, S 10,46%.

Die Struktur wurde spektroskopisch bestätigt.

60

50

55

5

10

15

20

25

30

35

65

# OS 37 02 964

Tabelle I

Verbindungen der Formel

5

0	Nr.	Aryl	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Fp. (°C)
15	1	CI—	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	79-80
	-	Ċı				CN	н	СН3	105-107
20	2	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	C₂H₅	CN	H	CH <sub>3</sub>	Öl
	3	desgl.	CH <sub>3</sub>		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	H	CH <sub>3</sub>	142-144
	4	desgl.	Н	$-(CH_2)_5$		CN	H	CH <sub>3</sub>	65-67
25	5	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	74-76
	6	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN		CH <sub>3</sub>	70-75
	7	desgl.	Н	$C_2H_5$ —	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	74-75
30	8	desgl.	H	CH <sub>3</sub>	$CH_2CH(CH_3)_2$	CN	Н		177-119
ou	9	desgl.	H	(CH2)4		CN	H	CH <sub>3</sub>	Öl
	10	desgl.	H	Н	$CH(CH_3)_2$	CN	H	CH <sub>3</sub>	
	11	desgl.	H	CH <sub>3</sub>	—CH₂OCH₃	CN	H	CH <sub>3</sub>	Öl
35	12	desgl.	Н	$CH(CH_3)$		CN	H	CH <sub>3</sub>	129-134
	13	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	-CH2COOC2H5	CN	H	CH <sub>3</sub>	
10	14	CI———	н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	н	85-87
	15	desgi.	Н	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		CN	Н	H	94-96
	15	desgi.	H	$C_2H_5$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	H	50-52
45	16		H	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	80-81
	17	desgl.	CH <sub>2</sub>		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	$CH_3$	Öl
	18	desgi.	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	Н	$CH_3$	83-84
50	19	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>II</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	75-77
	20	desgl.	н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	58-62
	21	desgl.	н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	81-83
55	22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14	CII,	0 11(0 3/2				
ر پ	23	$F_3C$	Н	CH <sub>3</sub>	$CH(CH_3)_2$	CN	Н	CH <sub>3</sub>	120-124
60		C1							
	24		Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	60-62
65		CI							
	25	desol	н	CH <sub>3</sub>	n-C₅H <sub>11</sub>	CN	H	CH <sub>3</sub>	97-100

Nr.	Aryl	$R_1$	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Fp. (°C)	
26	CI	Н	СН3	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	н	CH <sub>3</sub>	Öl	5
	CH₃OCH₂								
27	CI	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	Öl	10
	$(CH_3)_2N$ — $CH_2$								
28	CI—CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98-100	15
29	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	94-97	20
30	CI	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	СН,	110	
	CH <sub>3</sub>								25
31	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	ÖI	
32	desgl.	н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	155	30
	CĮ								30
33	<b>├</b>	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CN	н	CH <sub>3</sub>	105	35
	cí			-					
3.4	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	140	
35	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	Öl	40
36	CI—	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	н	CH <sub>3</sub>	103	
	CI								45
37	desgl.	H	CH;	$CH(CH_3)_2$	CONH <sub>2</sub>	Н	$CH_3$	150	
38	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CN	Н	$CH_3$	Öl	50
	CH₃ 								
39	CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	106	55
40	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	142	
41	desgl.	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$C_2H_5$	CN	H	CH <sub>3</sub>	114	
42	desgl.	H	$(CH_2)_5$		CN	H	CH <sub>3</sub>	121	60
43	desgl.	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$CH(CH_3)_2$	CONH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	85-90	

	Nr.	Aryl	Ri	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Fp. (°C)
5	44	0 <sub>2</sub> N-	н	CH <sub>3</sub>	CH(CH₃)₂	CN	Н	CH <sub>3</sub>	160
	45	CH <sub>3</sub> Cl desgl.	н	C₂H₅	C₂H₅	CN	Н	CH <sub>3</sub>	152 -154
10	46	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	н	CH <sub>1</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	н	CH <sub>3</sub>	88-90
15	47	$\bigcirc$	н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	н	CH <sub>3</sub>	106-108
20	48	NC-O-	н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	
20	49	CH3O	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	
25	50	CH <sub>3</sub> S—	н	$C_2H_5$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	CH <sub>3</sub>	
30	51	F <sub>3</sub> C	Н	СН₃	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH3	78-81
35	52	F———	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	
40	53	<b>○</b>	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	H	CH <sub>3</sub>	
45	54		н	СН3	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	н	СН₃	
50	55		н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	
	56	$N \bigcirc \longrightarrow$	н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	
55	57	N	н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	
60	58	$\bigcirc\!$	Н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	125-128
65	59	N O	н	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH	3

Nr.	Aryl	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Fp. (°C)		
60	N O	н	СН,	CH₂CH(CH₃)₂	CN	н	CH <sub>3</sub>		5	
61	CI	Н	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	н	СН₃	82-84	10	
62	desgl.	н	СН₃	CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	89-94	15	
63	desgl.	н	CH <sub>3</sub>	-CH-CH <sub>3</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>	124-128	20	
64	desgl.	Н	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>			
65	desgl.	Н	CH₃	CHC₂H₅     CH₃	CN	Н	CH <sub>3</sub>	107-110	25	
	Cl								30	
66	CH <sub>3</sub> —	Н	СН3	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	Н	CH <sub>3</sub>			
			T	abelle II					35	
	Verbindungen der Formel									
		R—	R'				40			
				(CH <sub>2</sub> )3—CONH—(	l C <b>n</b>					
		Nr.	R <sub>3</sub>	R R'	Fp. (°C)				45	
		1	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CI CH <sub>3</sub>	Öl					
		2	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Cl CH <sub>3</sub>	Öl				50	
		3	$CH(CH_3)_2$	CH <sub>3</sub> CI						
		4	n-C₅H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub> Cl					55	

– Leerseite –